



Zusatzpatent zum Patent: —

Kl.: 12 p, 5

Anmeldetag: 30. VI. 1969 (WP 12 p / 140 875)

Priorität: 27. XII. 1968 (PV 8811-68) ČSSR

Int. Cl.: C 07 d

Ausgabetag: 05. VIII. 1970

Erfinder:

Dipl.-Ing. Josef Střežinka, ČSSR
Dipl.-Ing. Josef Mokry, ČSSR
Dipl.-Ing. František Gregor, ČSSR
Dipl.-Ing. Ladislav Koudelka, ČSSR

Inhaber:

Výskumný ústav pro petrochémiu, Nováky, ČSSR

Verfahren zur Reinigung von Lactamen

1
Die Erfindung betrifft die Reinigung von Lactamen. Die durch Bekmannsche Umlagerung von Oximen, durch Depolymerisierung eines Polyamids oder auf andere Weise hergestellten Lactame enthalten farbige Verbindungen und Verunreinigungen, die in sehr geringen Konzentrationen die Qualität der Lactame bedeutend beeinträchtigen.

Eines der bekannten Verfahren zur Beseitigung der unerwünschten Verunreinigungen besteht in der Reinigung der Lactame mittels Ionenaustauschern durch Hydrierung und Destillation in Anwesenheit von Natriumhydroxid. Es ist bekannt, daß man die farbigen Verunreinigungen aus wäßrigen Lactamlösungen mit Hilfe stark basischer Ionenaustauscher (USA-Patentschrift 2 828 307) beseitigen kann. Weiter ist auch bekannt, daß man wäßrige Lactamlösungen nach der Beseitigung farbiger und anderer Verunreinigungen mittels Anionenaustauschern, Kationenaustauschern oder mittels Aktivkohle durch Hydrierung, gegebenenfalls noch mit Ionenaustauschern nachreinigen und nach dem Eindampfen durch Destillation oder Rektifizierung das Lactam herstellen kann (britische Patentschrift 778 750).

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß man die Reinigung mittels Ionenaustauscher und Hydrierung unter Anwendung eines wäßrigen Extraktes der Lactame vornimmt, der bis zu etwa 30% Lactam sowie farbige und andere Verbindungen enthält. Die erste Reinigung verdünnter Lactamlösungen mit Hilfe von Ionenaustauschern erfordert eine große Menge Ionen-

2
austauscher, die man getrennt anwenden muß, und erhöhte Energiemengen zum Eindampfen der Lactame. Der größte Mangel des angeführten Reinigungsverfahrens besteht darin, daß man nach der vorherigen Beseitigung der anorganischen Verunreinigungen mittels Ionenaustauscher die Enddestillation oder Rektifizierung unter Anwendung alkalisch reagierender Verbindungen vornehmen muß, besonders von Natriumhydroxid, das in das Produkt übergeht, den Salzgehalt im Lactam und den pH-Wert seiner Lösungen erhöht.

10
Der Erfindung gemäß wird die Reinigung so vorgenommen, daß das wenigstens von einem wesentlichen Teil des Extraktionsmittels befreite Lactam nach der Einstellung des pH-Wertes destilliert wird; das Destillat wird mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel verdünnt, mit Vorteil zu einer Konzentration von 60 bis 85%, diese Lösung wird in flüssiger Phase an einem Festbettkatalysator, vorteilhaft an einem Skelettkatalysator, hydriert, das in dieser Weise behandelte Produkt wird nach Beseitigung mechanischer Verunreinigungen vorteilhaft über ein Ionenaustauscher-Gemisch zum atmosphärischen und/oder Vakuum eindampfen geleitet, nach dem Eindampfen wird destilliert und/oder rektifiziert, vorteilhaft in Abwesenheit alkalisch reagierender Stoffe, wobei die vorderen Fraktionen und der Rückstand aus der Endstufe in die erste Destillation und/oder zur Aussalzung der Lactamschwefelsäure geleitet werden.

25
Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht auch darin, daß nach Einstellung des pH-Wertes in der

ersten Destillation die farbigen Verunreinigungen und der überwiegende Teil der hoch- oder niedrigsiedenden Anteile beseitigt werden, wodurch wesentlich der Gehalt an jenen Verbindungen herabgesetzt wird, die durch Ionenaustauscher entfernt werden, deren Einsatz von der Reinheit des aus der ersten Destillation gewonnenen Lactams abhängt und die man entweder vor oder nach der Hydrierung anwenden kann. Infolgedessen kann man wesentlich die Menge Ionenaustauscher herabsetzen und Misch-Ionenaustauscher verwenden, was die Zahl der Apparate und die Produktionskosten verringert.

Ein weiterer Vorteil gegenüber bekannten Verfahren besteht darin, daß nach geeigneter Einstellung des pH-Wertes in der ersten Destillationsstufe nach der Reinigung des Lactams durch Hydrierung und mit Ionenaustauschern es nicht mehr notwendig ist, die Endstufen-Destillation mit der Einstellung des pH-Wertes durchzuführen. Bei den bisher bekannten Verfahren der Lactamerzeugung wird die Endstufen-Destillation oder Rektifikation des Lactams in Anwesenheit von Alkalien vorgenommen, was die Qualität des Lactams bedeutend verschlechtert, besonders hinsichtlich des Salzgehaltes, der Alkalität oder der Acidität des erhaltenen Produktes. Begreiflicherweise kann man geringen Salzgehalt und minimale Alkalität oder Acidität des Lactams auch in dem Falle erreichen, wenn man die Reinigung mittels Ionenaustauschern und die Endstufendestillation ohne Einstellung des pH-Wertes mit anderen Reinigungsverfahren kombiniert. Dieses Reinigungsverfahren des Lactams mittels Ionenaustauschern und Destillation ohne die Einstellung des pH-Wertes in der Endstufendestillation ermöglicht die Rückführung der Vorläufe und Rückstände in die Grunddestillation des Lactams. Bekannten Verfahren gegenüber, bei welchen etwa 10 bis 15% der Gesamtproduktion auf diese Weise bis in die Aus-salzung der Lactamschwefelsäure zurückgeführt werden, stellt dieses Verfahren eine beträchtliche Einsparung an Lactamverlusten, des Lösungsmittels für die Extraktion und an Energie dar. Die Vorteile dieses Verfahrens gehen aus folgenden Beispielen hervor.

Beispiel 1:

Das durch Beckmannsche Umlagerung des Cyclohexanonmonoxims gewonnene Caprolactam wurde in Benzol und dann in Wasser aufgenommen. Die 30%ige wäßrige Lösung des 6-Caprolactams wurde mit Hilfe von Anionenaustauschern und Kationenaustauschern gereinigt, wobei eine farblose Lösung des Caprolactams erhalten wurde, die keine anorganischen Verbindungen enthielt. Die so gereinigte Caprolactamlösung wurde in Anwesenheit von 5% Raney-Nickel bei 50°C während 60 Min. hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung eingedampft und in Anwesenheit von 0,2 Masse-% NaOH destilliert. Das erhaltene Caprolactam hatte eine Permanganzahl 15 600 Sek. (nach DSM). Der Gehalt an anorganischen Verbindungen wurde mittels der Leitfähigkeit eines 50% wäßrigen Extraktes aus dem Caprolactam bei Anwendung gereinigten Wassers von $R = 8 \cdot 10^6$ Ohm untersucht. Eine Lösung des hergestellten Caprolactams hatte ein $R = 2,6 \cdot 10^6$ Ohm. Der Eisengehalt im Caprolactam war 0,8 ppm, die freie Alkalität 0,1 mval/kg Caprolactam.

Beispiel 2:

Eine benzolische Caprolactamlösung ohne darauffolgende Extraktion mit Wasser wurde eingedampft und durch Destillation in Anwesenheit von 0,2% Natriumhydroxid wurden die Vorläufe, farbige Verbindungen und ein Teil der hochsiedenden Verunreinigungen beseitigt. Die 80%ige wäßrige Lösung wurde an einem überfluteten Festbett-Raney-Nickel bei 60°C hydriert und durch Behandlung der Caprolactamlösung mit einem Misch-Ionenaustauscher bei 50°C nachgereinigt. Die wäßrige Caprolactamlösung wurde eingedampft und destilliert. Das so hergestellte Caprolactam hatte eine Permanganatnummer 18 600 Sek. (DSN), Eisengehalt $10^{-5}\%$, Alkalität 0,01 mval/kg Caprolactam. Der Gehalt an anorganischen Verunreinigungen wurde in derselben Weise untersucht wie im Beispiel 1. Eine 50%ige wäßrige Caprolactamlösung hatte $R = 15,0 \cdot 10^6$ Ohm.

Beispiel 3:

Ein Toluolextrakt des Caprolactams aus der Beckmannschen Umlagerung und Depolymerisation des Polyamids wurde eingedampft und in Anwesenheit von 0,4% NaOH überdestilliert. Aus dem erhaltenen Caprolactam wurde eine 60%ige Lösung hergestellt, die kontinuierlich mittels Misch-Ionenaustauscher gereinigt und an einem Pd-Katalysator bei 95°C hydriert wurde. Aus dem eingedampften Lactam wurden durch Destillation ohne Hydroxid die Vorläufe und Rückstände beseitigt, die in die Grunddestillation vor die Reinigungsstufe mit Ionenaustauschern eingeleitet wurden. Durch mehrmalige Wiederholung des Versuches wurde festgestellt, daß die Qualität des so hergestellten Caprolactams der aus dem Beispiel 2 gleichkommt.

Beispiel 4:

Eine aus 6-Caprolactam nach der Beseitigung farbiger Verbindungen hergestellte 70%ige Lösung in Toluol wurde mittels Misch-Ionenaustauscher bei 40°C vorgereinigt und an einem Palladium-Katalysator bei 95°C hydriert. Die Caprolactamlösung wurde eingedampft und destilliert. Das erhaltene 6-Caprolactam hatte die Permanganatzahl 18 200 Sek. (DSM), Gehalt an flüchtigen Basen = 0,15 mval/kg Caprolactam, Aschegehalt 3 ppm, Eisengehalt $10^{-5}\%$, Alkalität der 50%igen wäßrigen Lösung = 0,01 mval/kg.

Beispiel 5:

Eine 30%ige Lösung von Dodekalactam wurde mittels Kationen- und Anionenaustauscher vorgereinigt und einer hydrierenden Reinigung bei 50°C unter Anwendung von Raney-Nickel als Katalysator unterzogen. Nach dem Eindampfen wurde das Dodekalactam in Anwesenheit von 0,2% Natriumcarbonat destilliert. Es wurde ein Produkt sehr guter Qualität erhalten.

Patentanspruch:

Verfahren zur Reinigung von Lactamen, dadurch gekennzeichnet, daß das Lactam von einem wesentlichen Anteil des Extraktionsmittels befreit und nach dem Einstellen des pH-Wertes destilliert wird, das Destillat mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel vorteilhaft auf die Konzentration 60 bis 85%, verdünnt wird, daß diese Lösung in flüssiger Phase an einem Fest-

5

bettkatalysator, vorteilhaft vom Skelettyp, hydriert wird, worauf das so behandelte Produkt nach der Beseitigung mechanischer Verunreinigungen vorteilhaft über ein Gemisch von Ionenaustauschern zum atmosphärischen und/oder Vakuumindampfen geleitet, nach dem Ein-

6

dampfen destilliert und/oder rektifiziert wird, vorteilhaft in Abwesenheit alkalisch reagierender Stoffe, wobei der Vorlauf und der Rückstand der Endstufe in die erste Destillation und/oder zur Entsalzung der Lactamschwefelsäure geleitet werden.